

密度汎関数法による van der Waals 相互作用の解析

(豊橋技術科学大学・工学部) 井上英計、栗田典之、関野秀男

【はじめに】

密度汎関数(DFT)法は、分子の安定構造と電子状態を容易に且つ高精度に解析できるが、van der Waals 相互作用のような分子間相互作用がどの程度記述できるかは、未だ確定した結論は得られていない[1-4]。本研究では、van der Waals 相互作用を定量的に記述できる密度汎関数を提案し、希ガス原子(He, Ne, Ar, Kr)間の van der Waals 相互作用、van der Waals 相互作用の影響が大きいと考えられる DNA 塩基間の結合状態を、その密度汎関数を用いて解析し、その結果と伝統的非経験分子軌道法による結果を比較し、密度汎関数法で van der Waals 相互作用の解析がどの程度可能かを検討した。

【計算手法】

伝統的非経験分子軌道法 (MP2、MP3、MP4 及び CCSD 法)、及び DFT 法 (PW91、Modified-PW91 等)により、希ガス原子間の相互作用エネルギーの距離依存性を調べた。更に交換相互作用の汎関数を調整し、van der Waals 相互作用を高精度に求めた。基底関数として、6-31G 基底に様々な分散基底を追加したものを用いた。また、DNA 塩基間のスタッキング相互作用の解析を行なった。交換汎関数を調整した DFT 計算には NWChem プログラムパッケージ[5]を用いた。

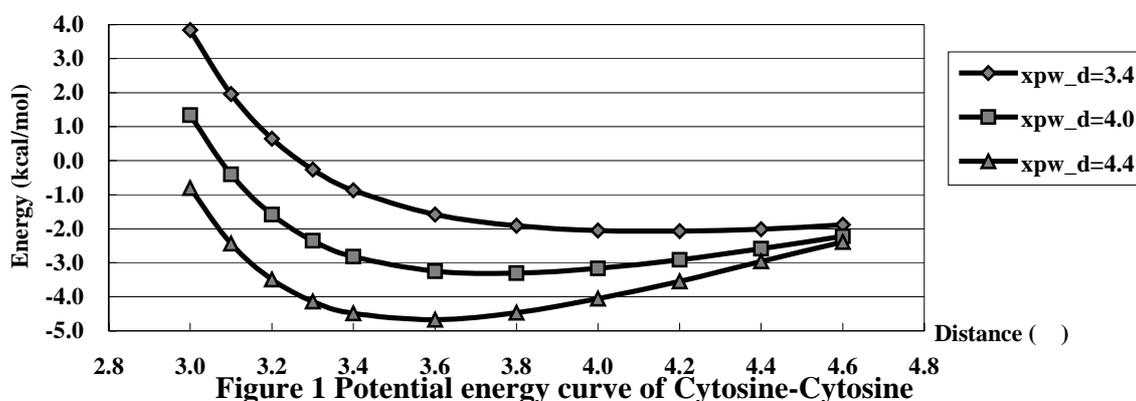
【計算結果】

Table 1 に、各計算手法で得られた He-He の結合エネルギーと安定距離の値を示す。密度汎関数法では、交換・相関ポテンシャル関数として、Perdew-Wang91 を用いた場合は、結合エネルギーが実験値の 10 倍にも過大評価されるが、PW91 を改良した Modified PW91 を用いるとこの過大評価は改善される。また、交換汎関数を調整すると、Modified PW91 よりも実験値に近い結合エネルギーを得ることができる。Figure 1 はシトシン 2 量体の結合エネルギーである。当日のポスターでは、Ne, Ar, Kr の結果と、DNA 塩基対の水素結合エネルギーとチミン 2 量体のスタッキング相互作用の結果についても発表する予定である。

本研究は、科学技術振興事業団の計算科学技術活用型特定研究開発推進事業 (ACT-JST) (研究開発課題「DNA のナノ領域ダイナミクスの第一原理的解析」) の援助を受けて行われた。

Table 1 Binding energies and equilibrium distances of He dimer

	実験値 [6]	CCSD (T)	MP4	MP3	MP2	PW91	Modified PW91	調整交換 汎関数
Binding energy (kcal/mol)	0.021	0.021	0.018	0.017	0.012	0.210	0.056	0.054
Equilibrium distance ()	2.97	3.0	3.0	3.0	3.1	2.7	3.0	3.0



【参考文献】 [1] N. Kurita *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 693. [2] J. Sponer *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **17** (1996) 841. [3] D.C. Patton and M. R. Pederson, *Int. J. Quant. Chem.*, **69** (1998) 619. [4] S. Tsuzuki and H. P. Luthi, *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 3949. [5] High Performance Computational Chemistry Group, *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.0.1* (2001), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352, USA. [6] J. F. Olgivie and F. Y. H. Wang, *J. Mol. Struct.*, **273** (1992) 277; **291** (1993) 313.

